

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-49846

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成4年(1992)8月12日

C 08 G 63/42
63/84
63/87NMJ
NMX
NMT7211-4J
7211-4J
7211-4J

発明の数 2 (全6頁)

⑮発明の名称 ブロックコポリマーの製法

⑯特 願 昭59-185969

⑰公 開 昭61-64723

⑱出 願 昭59(1984)9月5日

⑲昭61(1986)4月3日

特許法第30条第1項適用 昭和59年4月1日 青山学院大学において開催された社団法人日本化学会第49春季年会において発表

⑳発 明 者 井 上 祥 平 東京都文京区白山3丁目7番1号 東大小石川宿舍
 ㉑発 明 者 相 田 卓 三 東京都文京区本郷5丁目1番3号 コーポ菊坂403号
 ㉒発 明 者 佐 貫 幸 一 東京都江東区北砂4丁目22番4号 田沢アパート
 ㉓出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
 ㉔代 理 人 弁理士 若 林 邦彦
 審 査 官 鐘 尾 み や 子

1

2

㉕特許請求の範囲

1 アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとの反応を行なつてポリエステルを製造し、ついでエポキシドまたはエポキシドと酸無水物を反応させることを特徴とするブロックコポリマーの製法。

2 アルミニウムボルフィリン錯体が、テトラフェニルボルフィナートアルミニウムクロライドである特許請求の範囲第1項記載のブロックコポリマーの製法。

3 有機第四級塩がエチルトリフェニルホスホニウムブロマイドである特許請求の範囲第1項または第2項記載のブロックコポリマーの製法。

4 アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとの反応を行なつてポリエステルを製造し、ついでエポキシドまたはエポキシドと酸無水物を反応させてブロックコポリマーを製造し、さらにエポキシドまたはエポキシドと酸無水物を反応させることを特徴とするブロックコポリマーの製法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、分子量分布の狭い、ブロックコポリマーの製法に関する。

(従来技術)

従来、ポリエステルなどの縮合系ポリマーにおいて、分子量分布の狭いポリマーを直接製造することは非常に困難であり、分子量のそろったポリマーを得る為には分別などの方法を使用せねばならなかった。

また、縮合系ポリマーの場合は、縮合・分解が同時に起こる為、ランダムコポリマーとなり、ブロックコポリマーは一般的に得られなかった。

10 本発明者らは、分子量分布の狭いブロックコポリマーを製造することを目的に種々検討を重ねた結果、本発明者らがエポキシドのホモポリマーの製造触媒として発見した (Die Makromolekulare Chemie, 182 (4), 1073-9 (1981)) アルミニウムボルフィリン錯体に加えて有機第四級塩を触媒として組み合わせて用いることが、前記目的のために好適であることを見出し、本発明に到達したものである。

(発明の目的)

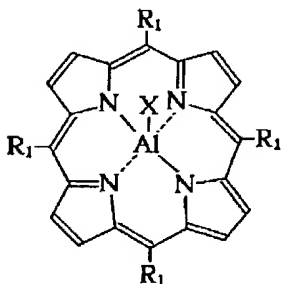
20 本発明は、分子量分布の狭いブロックコポリマーの製法を提供することを目的とする。

(発明の構成)

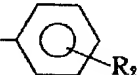
本発明は、アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシド

との反応を行なつてポリエステルを製造し、ついでエポキシドまたはエポキシドと酸無水物を反応させるブロックポリマーの製法ならびにこのブロックポリマーに、さらにエポキシドまたはエポキシドと酸無水物を反応させるブロックポリマーの製法に関する。

第一の発明において用いられるアルミニウムポルフィリン錯体は、有機アルミニウム化合物とポルフィンとを反応させて得られるもので、下記の構造で示される。



ここでXはハロゲン、アルキル基またはアルコ

キシ基、R₁は水素または 、R₂

は水素、ハロゲン、アルキル基またはアルコキシ基である。

例えばテトラフェニルポルフィナートアルミニウムクロライド、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムメトキシド、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムメチルなどがある。

このアルミニウムポルフィリン錯体は例えば不活性気体の雰囲気中、溶媒の存在下に、ポルフィンに、約等モルの有機アルミニウム化合物を加え、室温で反応させることにより得られる公知の化合物である。

アルミニウムポルフィリン錯体の製造にはポルフィンまたはフェニル基が置換のもしくは非置換のテトラフェニルポルフィンを用いることが出来る。

置換基としてはクロリド、ブロミドなどのハロゲン、メチル基、エチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基を用いることが出来る。

ポルフィンまたはフェニル基が置換のもしくは非置換のテトラフェニルポルフィンそれぞれ例

えばベンズアルデヒドとピロールまたは対応する置換基で置換されたベンズアルデヒドとピロールから常法により製造される。

有機アルミニウム化合物としてはジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシドなどを用いることが出来る。

溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素などが使用出来る。溶媒の使用量は任意に選択できる。

またアルミニウムポルフィリン錯体と組み合わせて用いる有機第四級塩としてはエチルトリフェニルホスホニウムブロミド、エチルトリフェニルホスホニウムヨード等のホスホニウム塩、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムアセテート等のアンモニウム塩などを用いることが出来る。

特にエチルトリフェニルホスホニウムブロミドを用いることが好ましい。

次に、本発明に用いられる酸無水物としては無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、無水マレイン酸などがある。

これらは単独であるいは2種以上組み合わせて、エポキシドとの反応に用いることが出来る。

本発明に用いられるエポキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン等の末端三員環エポキシ基を有する脂肪族アルキレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、シクロペンテンオキシド、等の三員環エポキシ基を有する脂環式アルキレンオキシド、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル等の三員環エポキシ基を有する芳香族アルキレンオキシドなどがある。

これらは単独であるいは2種以上組み合わせて使用出来る。

本発明におけるポリエステルは、無溶媒もしくは溶媒の存在下に、酸無水物とエポキシドの混合物にアルミニウムポルフィリン錯体及び有機第四級塩を加えて行われる。不活性気体として、窒素

5

を用いることが好ましい。

溶媒としては塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどを用いることが出来るが特にハロゲン化炭化水素が好ましい。

反応は室温で十分進行するが、加熱することも出来る。

酸無水物とエポキシドの割合は、特に制限はないが、酸無水物とエポキシドが等モルであることが好ましい。

アルミニウムボルフィリン錯体と有機第四級塩の使用割合には特に制限はないが、通常、アルミニウムボルフィリン錯体 1 モルに対して有機第四級塩は 1/10 倍モルから 10 倍モルの範囲で用いられ、ほぼ等モルであることが好ましい。

また、アルミニウムボルフィリン錯体に対するエポキシドの割合には特に制限はないが、金属ボルフィリン錯体 1 モルに対してエポキシドを 10 倍モルから 1000 倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとの反応を行って得られたポリエステルさらに反応させるエポキシドとしては、前述の各種エポキシドが用いられる。

これらは単独であるいは 2 種以上組み合わせて使用出来る。

このエポキシドとポリエステルの反応は、ポリエステルが製造され、アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩の存在する系中にエポキシドを加えて、行われる。

反応は室温で十分進行するが、加熱することも出来る。

また、これらのエポキシドの割合は、特に制限はないが、ポリエステルの製造の際に用いられたアルミニウムボルフィリン錯体 1 モルに対し、10 倍モルから 1000 倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

また、アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとの反応を行って得られたポリエステルの必要に応じてエポキシドと共に反応させる酸無水物としては、前述の各種酸無水物が用いられる。

これらの酸無水物は単独であるいは組み合わせ

6

てエポキシドと共に反応に用いることが出来る。

ポリエステルに反応させる酸無水物とエポキシドの割合には、特に制限はないが、酸無水物とエポキシドが等モルであることが好ましい。

さらに、酸無水物およびエポキシドとポリエステルの反応は、ポリエステルが製造され、アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩の存在する系中に酸無水物およびエポキシドを加えて、行われる。

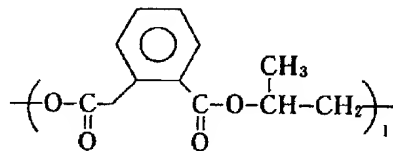
反応は室温で十分進行するが、加熱することも出来る。

第二の発明においては、このようにして得られたブロックコポリマーならびにアルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩の存在する系中にさらに上記のエポキシドまたは上記のエポキシドと酸無水物を上記の条件で反応させ、さらに多元のブロックコポリマーが得られる。

第二の発明によつて得られたブロックコポリマーならびにアルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩の存在する系に、さらに上記のエポキシドまたは上記のエポキシドと酸無水物を上記の条件で反応させることもできる。

本発明の製法によつて得られるブロックコポリマーについて酸無水物として無水フタル酸を用い、エポキシドとしてプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドを用いた場合を例にして説明する。

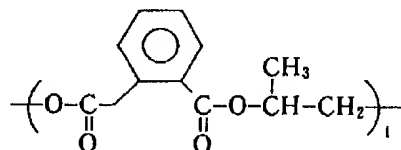
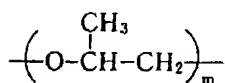
無水フタル酸とプロピレンオキシドより次の式で示されるポリエステルが製造され、



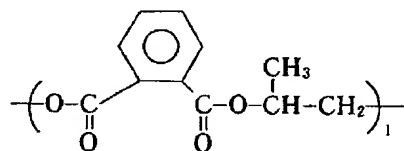
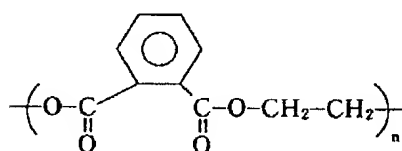
このポリエステルにプロピレンオキシドを反応させる場合には、

7

8

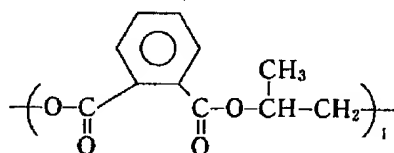
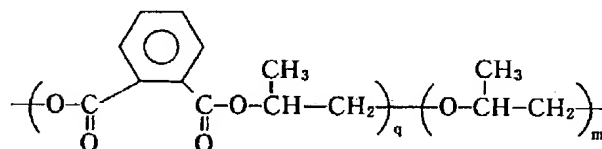


で示されるブロックコポリマーAが得られ、また
このポリエステルにエチレンオキシドと無水フタル酸を反応させる場合には、

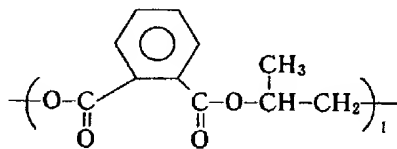
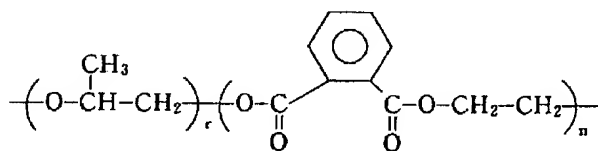


15

*



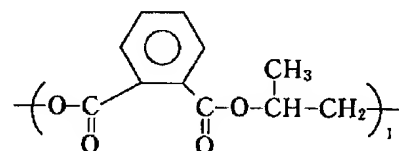
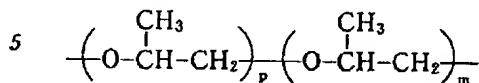
で示されるブロックコポリマーDが得られる。 *反応させる場合には、
ブロックコポリマーBにプロピレンオキシドを*



で示されるブロックコポリマーEが得られ、また ブロックコポリマーBにプロピレンオキシドと無

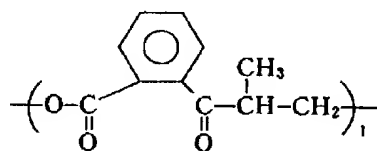
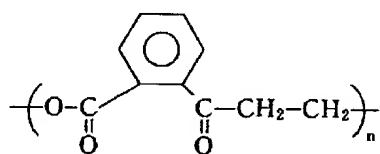
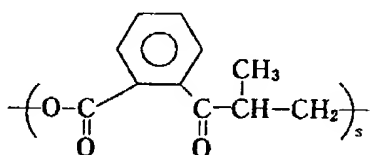
*で示されるブロックコポリマーBが得られる。

さらにブロックコポリマーAにプロピレンオキシドを反応させる場合には、



で示されるブロックコポリマーCが得られ、また
ブロックコポリマーAにプロピレンオキシドと無水フタル酸を反応させる場合には、

水フタル酸を反応させる場合には、



で示されるブロックコポリマーFが得られる。

上式においてl, m, n, p, q, r, sは正の整数である。

(実施例)

以下実施例により本発明を説明する。

参考例1 (アルミニウムボルフィリン錯体の製造)

冷却管を付けた4ℓのフラスコにベンズアルデヒド80ml (84.8g) とピロール56ml (53.6g) を 25
プロピオン酸3ℓに入れ、30分間還流下に反応させた後、1昼夜放置した。

混合物をろ過した後、メタノール-クロロホルム混合溶媒(重量で1対1)で再結晶を行い精製した。このようにして得られたα, β, γ, δ- 30
テトラフェニルボルフィンは収率20%であった。

表

1

実施例	エポキシド(1)	ポリエステル(1) 〔ブレポリマー〕		エポキシド(2)	ブロックコポリマー(1)	
		平均分子 量(Mn)	分子量分布 (Mw/Mn)		平均分子 量(Mn)	分子量分布 (Mw/Mn)
1	プロピレンオキシド	2400	1.12	エチレンオキシド	3300	1.18
2	プロピレンオキシド	2500	1.11	プロピレンオキシド	4200	1.19
3	プロピレンオキシド	2500	1.09	1-ブテンオキシド	4600	1.17
4	1-ブチレンオキシド	2600	1.10	プロピレンオキシド	4600	1.08

* 分子量の測定は、ポリスチレンゲルを充填した4本のカラム(東洋曹達製カラムmix-mix-

このα, β, γ, δ-テトラフェニルボルフィン0.61gとジエチルアルミニウムクロリド0.12gを窒素雰囲気下で、塩化メチレン溶媒20mlの存在下に室温で反応させ、ボルフィリン錯体溶媒 5
〔I〕〔α, β, γ, δ-テトラフェニルボルフィナートアルミニウムクロリド〕0.68gを含有する触媒溶液20mlを得た。

実施例 1~4

無水フタル酸及び表1に示す各種のエポキシド 10
(1)を、それぞれ25mmolずつ塩化メチレン5mlに溶解した後、参考例1で合成したボルフィリン錯体溶媒〔I〕及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミドをそれぞれ1mmolずつ含む塩化メチレン溶液20mlを加え、窒素雰囲気下、室温で撹拌 15
しつつ反応を行いポリエステル(1)を得た。

得られたポリエステル(1)の分子量及び分子量分布を表1に示す。

次に、ブロックコポリマーを合成する為、ポリエステル(1)を含む塩化メチレン溶液を、無水フタル酸及び表1に示す各種のエポキシド(2)をそれぞれ25mmolずつ溶解した塩化メチレン溶液5mlに加え、窒素雰囲気下、室温で撹拌しつつ反応を行 20
った。

反応終了後、反応生成物をクロロホルムに溶解し、さらに多量のメタノール中へ滴下し、再沈させた。クロロホルム-メタノールによる再沈を繰り返して、ポリマーを精製した。

このようにして得られたポリマーはポリエステル-ブ-ポリエステル(1)のブロックコポリマー(1)であり表1記載の分子量及び分子量分布を示している。

11

3000-2000)にテトラヒドロフラン溶媒を用いて、カラム温度38°Cで行った。分子量の算出は、得られたGPCスペクトルを、標準ポリスチレンのGPCスペクトルで検量し行った。

分子量分布が1.08~1.19と1に近く、分子量の良く揃ったブロックコポリマーが得られている。

実施例 5

無水フタル酸25mmol及びプロピレンオキシド25mmolを、塩化メチレン 5 mlに溶解した後、参考例で合成したポルフィリン錯体触媒〔I〕及びエチルトリフエニルホスホニウムブロミドを、それぞれ1mmolずつ含む塩化メチレン溶液20mlを加え窒素雰囲気下、室温で撹拌しつつ反応を行った。反応終了後、得られたポリエステル(2)の平均分子量 (\overline{M}_n) は2100、また分子量分布 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) は1.15であつた。次にこの反応系へ、プロピレンオキシドを100mmol加え、窒素雰囲気下、室温で撹拌しつつ反応を行った。

減圧乾燥により、未反応のエポキシド及び溶媒を取り除き、ポリエステルーbーポリエーテルのブロックコポリマー(2)を得た。ブロックコポリマー(2)の平均分子量 (\overline{M}_n) は3100、分子量分布 20

12

5 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) は1.10であつた。

さらに、このブロックコポリマー(2)を塩化メチレンに溶解し、これに、無水フタル酸25mmolおよびプロピレンオキシド25mmolを含む塩化メチレン溶液 5 mlを加える。窒素雰囲気下、室温で撹拌しつつ反応を行った。

反応終了後、得られたポリマーは、ポリエステルーbーポリエステルーbーポリエステルのブロックコポリマー(3)であつた。このブロックコポリマー(3)の平均分子量 (\overline{M}_n) は4900、分子量分布 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) は1.12であつた。

(発明の効果)

本発明の製造法により、分子量分布の狭い、ブロックコポリマーを室温下の温和な条件で得ることが出来る。